

Family list

2 family member for: **JP6279991**

Derived from 1 application

1 PRODUCTION OF ORGANIC THIN FILM

Inventor: TSUMURA AKIRA; HIZUKA YUJI

Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP

EC:

IPC: C23C14/12; B32B9/00; C08J7/04 (+4)

Publication info: JP3015221B2 B2 - 2000-03-06

JP6279991 A - 1994-10-04

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

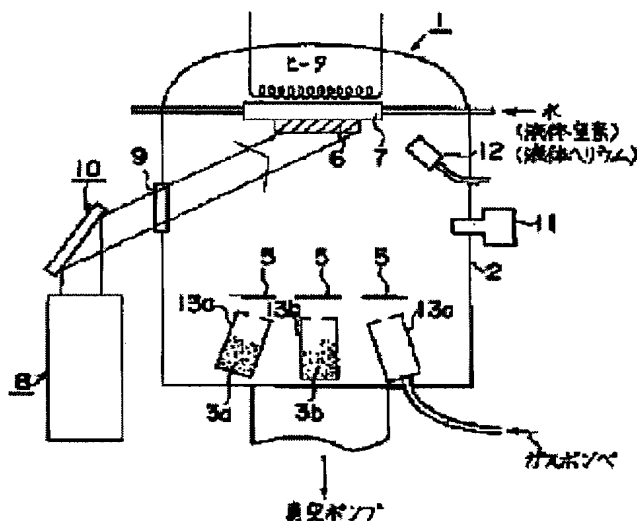
PRODUCTION OF ORGANIC THIN FILM

Patent number: JP6279991
Publication date: 1994-10-04
Inventor: TSUMURA AKIRA; HIZUKA YUJI
Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP
Classification:
- international: C23C14/12; B32B9/00; C08J7/04; C23C14/12;
 B32B9/00; C08J7/00; (IPC1-7): C23C14/12
- european:
Application number: JP19930065226 19930324
Priority number(s): JP19930065226 19930324

Report a data error here

Abstract of JP6279991

PURPOSE: To provide a method for producing an org. thin film by which various materials are applicable and excellent, efficiency of film production, excellent orientability of org. molecules and precise controllability of film thickness are ensured. **CONSTITUTION:** When an org. compd. is evaporated under a low pressure and deposited on a substrate 6 to produce an org. thin film, one or more among coordinate bond, covalent bond, a charge-transfer complex and hydrogen bond are formed by the org. compd. and the substrate 6, or the org. compd. 1 evaporated under a low pressure is allowed to react with an org. compd. 2 in a vapor phase and the resulting org. compd. 3 is deposited on the substrate 6 as a thin film.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-279991

(43) 公開日 平成6年(1994)10月4日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

F I

C23C 14/12

9271-4K

審査請求 未請求 請求項の数 5 ○ L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平5-65226

(22) 出願日 平成5年(1993)3月24日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 津村 顯

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内

(72) 発明者 肥塚 裕至

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内

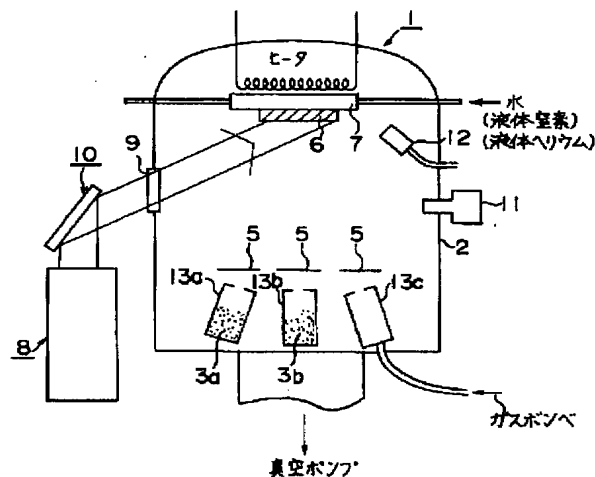
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 有機薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 本発明の第1は、低圧下で有機化合物を蒸発させ、基板6上に該有機化合物を堆積させる有機薄膜の製造方法において、該有機化合物が基板6と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成するようにした。また本発明の第2は、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)とを気相で反応させ、該気相反応によって生成した有機化合物(3)を薄膜として基板6上に堆積させるようにした。

【効果】 適用できる材料が多く、製膜効率に優れ、有機分子の配向性や膜厚等の精密な制御性に優れた有機薄膜の製造方法が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 低圧下で有機化合物を蒸発させ、基板上に該有機化合物を堆積させる有機薄膜の製造方法において、該有機化合物が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成することを特徴とする、有機薄膜の製造方法。

【請求項2】 低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)とを気相で反応させ、該気相反応によって生成した有機化合物(3)を薄膜として基板上に堆積させることを特徴とする、有機薄膜の製造方法。

【請求項3】 有機化合物(3)が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成することを特徴とする、請求項2に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項4】 低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気エネルギー線を照射して気相で反応を生じさせ、該気相反応によって生成した有機化合物(4)を薄膜として基板上に堆積させることを特徴とする、有機薄膜の製造方法。

【請求項5】 有機化合物(4)が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成することを特徴とする、請求項4に記載の有機薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機薄膜の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは本発明は、適用できる材料が多く、製膜効率に優れ、有機分子の配向性や膜厚等の精密な制御性に優れた有機薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高度情報化時代を担う新機能素子を得るためには、有機材料特有の光・電子機能を利用した機能性有機薄膜を作製し、これを用いる方法が有望である。このような機能性有機薄膜の作製においては、その機能を最大限に発揮させるために有機分子の配向性や膜厚等を精密に制御することが必要である。従来の有機薄膜を作製する方法としては大きく分けて「湿式法」と「乾式法」がある。

【0003】 湿式法の中で塗布法、ディッピング法、スピンコート法、吹き付け法等は簡便であるため工業的にも広く用いられてきた。しかし、これらの方法は有機分子の配向性や膜厚等の精密な制御が困難であるため、機能性有機薄膜を作製するためには適していない。湿式法の一つであるラングミュア・プロジェクト法(LB法)は有機分子の配向性や膜厚等の精密な制御に優れた薄膜作製法であるため、機能性有機薄膜の研究に用いられている。しかし両親媒性物質を用いる必要があり、薄膜作製に時間がかかって製膜効率が劣る点が大きな問題である。

【0004】 乾式法としてはプラズマやレーザー光などのエネルギー線を用いて気体状態の原料に化学反応を行わせる化学気相堆積法(CVD法)がある。この方法では気相中でエネルギー線によって反応を速やかに生じさせるために薄膜の堆積速度が早く、製膜効率が優れている。しかし、CVD法は有機薄膜内の分子の配向状態の制御性が劣る点が問題である。もう一つの乾式法として真空蒸着法(一般にPVD法あるいはMBE法と略称する。以後、本明細書ではPVD法と略称する)がある。PVD法の製膜効率はCVD法ほど高くないが、LB法よりも優れている。しかし、PVD法による有機分子の配向性や膜厚等の制御性はある程度あるものの、配向性を精密に制御できる段階には至っていない。また、PVD法に適用できる有機化合物には制限があり、抵抗加熱法による加熱時に熱分解や熱重合などの化学反応を起こす材料の場合には、目的とする薄膜が得られにくい。また、材料が熱分解しなくても、その蒸気圧が高すぎると真空中で基板上に有機化合物が堆積しにくくなる。従って一般に分子量が中程度の材料が適用しやすく、高分子量のポリマー材料や一般に蒸気圧が高い低分子量のモノマー材料は適用できないという問題があった。

【0005】 最近、上記のPVD法の一つとして、活性基を有する有機化合物を用いてこれを蒸発させることにより、基板上で隣接した分子間で反応を起こさせて結合させ、有機薄膜を堆積させる方法が開発されている(特開平1-180531号公報、以後、先行例と略称する)。この先行例の方法によると、異なる種類のモノマー材料を基板上に逐次堆積させて配向性の蒸着膜を作製できる。すなわち低分子量のモノマー材料から高分子量のポリマー材料を得ることができ、ポリマーからなる機能性有機薄膜の作製法として用いることができる。しかし先行例において適用できる材料は、加熱時に熱分解や熱重合などの化学反応を起こすものに限定されており、PVD法の問題が未だに解決されていない。また、先行例では有機分子を基板上で隣接させて反応を行わせるため、まず基板上で活性基同士が隣接しなければならず、甚だ反応効率が劣り、製膜効率が悪くなるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、製膜(反応)効率が悪く、通常材料では熱分解や熱重合によって蒸発させることができないという先行例の問題点を解決し、さらに基板上に堆積した薄膜の分子配向等の精密な制御性を大幅に改善するためになされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は先行例と同様の有機薄膜の製造方法において、堆積させる有機化合物と基板との間に強い相互作用が働くようにすることにより、先行例の問題点を解決するに至った。また本発明は低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)を気

10

20

30

40

50

相で反応させることにより、先行例の問題点を解決するに至った。さらに本発明は低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射することによって気相で反応を生じさせることにより、上記問題点を克服するに至った。

【0008】すなわち、本発明の第1は、低圧下で有機化合物を蒸発させ、基板上に該有機化合物を堆積させる有機薄膜作製法において、該有機化合物が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成することを特徴とする、有機薄膜の製造方法を提供するものである（以下、この方法を第1の有機薄膜作製法と記載する）。

【0009】また、本発明の第2は、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)とを気相で反応させ、該気相反応によって生成した有機化合物(3)の薄膜を基板上に堆積させることを特徴とする、有機薄膜の製造方法を提供するものである（以下、この方法を第2の有機薄膜作製法と記載する）。

【0010】また、本発明の第3は、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)を気相で反応させ、該気相反応によって生成した有機化合物(3)の薄膜を堆積させる前記第2の有機薄膜作製法において、該有機化合物(3)が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成することを特徴とする、有機薄膜の製造方法を提供するものである（以下、この方法を第3の有機薄膜作製法と記載する）。

【0011】さらに、本発明の第4は、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射して気相で反応を生じさせ、該気相反応によって生成した有機化合物(4)の薄膜を基板上に堆積させることを特徴とする、有機薄膜の製造方法を提供するものである（以下、この方法を第4の有機薄膜作製法と記載する）。

【0012】また、本発明の第5は、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射して気相で反応を生じさせ、該気相反応によって生成した有機化合物(4)の薄膜を基板上に堆積させる前記第4の有機薄膜作製法において、該有機化合物(4)が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成することを特徴とする、有機薄膜の製造方法を提供するものである（以下、この方法を第5の有機薄膜作製法と記載する）。

【0013】

【作用】本発明による有機薄膜の製造方法においては、好ましくは基板上に堆積させる有機化合物が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成するようにすることにより、最初の有機分子層の基板上での堆積を容易にし、かつ分子配向制御の観点から最も重要である基板上第1層目の分子の配向制御性を向上させた。このため、蒸気圧の大きな材料で

も再蒸発することなく基板上に配向して堆積しやすくなり、かつ適用できる材料が多くなった。そして、本発明による有機薄膜の製造方法は、蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)とを気相で反応させることによって分子量を増加させ、より堆積しやすくした有機化合物を生成させてその薄膜を形成するようにした。このため、適用できる材料が多くなった。また、基板上ではなく、気相で有機化合物(1)と有機化合物(2)とを反応させるようにしたため、反応が起こりやすくなり、製膜（反応）効率が向上した。

【0014】本発明の第1の有機薄膜作製法では、低圧下で有機化合物を蒸発させ、基板上に該有機化合物を堆積させる有機薄膜作製法において、該有機化合物が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成させるようにした。これにより基板上第1層目の分子層の基板上での堆積を容易にし、かつ分子の配向制御性を向上させた。その結果、精密な制御を必要とする機能性有機薄膜の分子配向性を向上させ、多くの材料が適用できるようにした。

【0015】本発明の第2の有機薄膜作製法では、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)とを気相で反応を起こさせることによって分子量を増加させ、堆積しやすくした有機化合物(3)の薄膜を基板上に堆積させた。このため、原料として高い蒸気圧の有機化合物を用いることができ、適用できる材料が多くなった。また、基板上ではなく、有機分子の自由度が高い気相中で反応を行わせるため、有機化合物(3)が速やかに形成され、製膜（反応）効率が向上した。

【0016】本発明の第3の有機薄膜作製法では、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)とを気相で反応させ、該気相反応によって生成した有機化合物(3)の薄膜を基板上に堆積させる有機薄膜の製造方法において、該有機化合物(3)が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成するようにした。これにより最初の有機分子層の基板上での堆積を容易にし、第1層目の分子の配向制御性を向上させた。その結果、薄膜の分子配向性を向上させつつ機能性有機配向性の製造方法に適用できる材料を多くすることができ、同時に製膜（反応）効率を向上させることができた。

【0017】本発明の第4の有機薄膜作製法では低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射して気相で反応を生じさせ、その気相反応によって生成した有機化合物(4)の薄膜を基板上に堆積させる。このため、有機化合物(1)と有機化合物(2)の反応が単なる気相中では起こりにくい場合でも反応を効率よく行わせることができ、有機化合物(4)が速やかに形成されて基板上に堆積するため、製膜（反応）効率が向上した。また同時に適用できる材料が多くなった。

10

20

30

40

50

【0018】本発明の第5の有機薄膜作製法では低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射して気相で反応を生じさせ、その気相反応によって生成した有機化合物(4)の薄膜を基板上に堆積させる有機薄膜作製法において、該有機化合物(4)が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成するようにした。これにより、最初の有機分子層の基板上での堆積を容易にし、基板上第1層目の分子の配向制御性を向上させた。また、適用できる材料を多くすることができ、かつ製膜(反応)効率が向上した。

【0019】すなわち、本発明の有機薄膜作製法によって、使用可能な材料が大幅に広がり、製膜(反応)効率が向上し、有機分子の配向性や膜厚等の精密制御に優れた有機薄膜作製法が提供される。

【0020】

【実施例】本発明に用いられる材料について説明する。本発明における有機化合物、または有機化合物(1)と有機化合物(2)としては、いずれも少なくとも1個以上の活性基を有していること以外、特に制限はない。また、有機化合物、または有機化合物(1)と有機化合物(2)から生じた反応生成物が基板と配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上を行う有機化合物であることが望ましい。

【0021】例えば、第1の有機薄膜作製法において、低圧下で蒸発させた有機化合物に基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成させる場合には、用いる活性基としては水酸基(—OH)、アミノ基(—NH₂)、一置換アミノ基(—NHR)、二置換アミノ基(—NR₁R₂)、カルボキシル基(—COOH)、カルボニル基(—CO—)、酸無水物基(—CO—O—CO—)、酸塩化物基(—COC1、—SO₂C1)、イソシアネート基(—NCO)、チオール基(—SH)、エチニル基(—C≡CH)、一置換エチニル基(—C≡CR)、ビニル基(—CH=CH₂)、一置換ビニル基(—CR=CH₂、—CH=CHR)、二置換ビニル基(—CR₁=CHR₂、—CH=CR₁R₂)、三置換ビニル基(—CR₁=CR₂R₃)などが挙げられる。ここで—R、—R₁、—R₂、—R₃はアルキル基、アリール基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ハロゲン基等の置換基である。上記の内、アミノ基(—NH₂)、一置換アミノ基(—NHR)、二置換アミノ基(—NR₁R₂)、チオール基(—SH)、およびカルボニル基(—CO—)は、金、銀、銅、ニッケル等の金属基板との間に配位結合を形成させることができる。また、酸無水物基(—CO—O—CO—)、酸塩化物基(—COC1、—SO₂C1)、イソシアネート基(—NCO)、チオール基(—SH)、エチニル基(—C≡CH)、一置換エチニル基(—C≡CR)、ビニル基(—CH=CH₂)、一置換ビニル基(—CR=

CH₂、—CH=CHR)、二置換ビニル基(—CR₁=CHR₂、—CH=CR₁R₂)、三置換ビニル基(—CR₁=CR₂R₃)は反応性の高い有機化合物からなる基板との間に付加反応や縮合反応等によって共有結合を形成させることができる。さらにチオール基(—SH)やエチニル基(—C≡CH)はアクセプターまたはドナー性の有機化合物基板との間で電荷移動錯体を形成させることができる。そして水酸基(—OH)、アミノ基(—NH₂)、カルボキシル基(—COOH)は石英、ガラス、酸化シリコン、有機酸等の基板との間に水素結合を形成することができる。

【0022】次に第2の有機薄膜作製法において、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)とを気相で反応させ、その反応生成物を基板上に堆積させる場合、有機化合物(1)と有機化合物(2)の活性基としては、化学的に活性で両者の活性基同士が容易に反応して結合するならばいずれの活性基でも用いることができる。具体的には水酸基(—OH)、アミノ基(—NH₂)、一置換アミノ基(—NHR)、二置換アミノ基(—NR₁R₂)、カルボキシル基(—COOH)、酸無水物基(—CO—O—CO—)、酸塩化物基(—COC1、—SO₂C1)、イソシアネート基(—NCO)、チオール基(—SH)、エチニル基(—C≡CH)、一置換エチニル基(—C≡CR)、ビニル基(—CH=CH₂)、一置換ビニル基(—CR=CH₂、—CH=CHR)、二置換ビニル基(—CR₁=CHR₂、—CH=CR₁R₂)、三置換ビニル基(—CR₁=CR₂R₃)などが挙げられるが、これらに限定されるわけではなく、もちろんこれらを組み合わせて用いることもできる。より具体的には有機化合物(1)が有する活性基が水酸基(—OH)、アミノ基(—NH₂)、一置換アミノ基(—NHR)、カルボキシル基(—COOH)である場合に対しては酸塩化物基(—COC1、—SO₂C1)、イソシアネート基(—NCO)等が有機化合物(2)の活性基として用いられる。逆に有機化合物(1)の有する活性基が酸塩化物基(—COC1、—SO₂C1)、イソシアネート基(—NCO)であれば有機化合物(2)の活性基としては水酸基(—OH)、アミノ基(—NH₂)、一置換アミノ基(—NHR)、カルボキシル基(—COOH)等が用いられる。有機化合物(1)が有する基がチオール基(—SH)または酸無水物基(—CO—O—CO—)である場合は、有機化合物(2)の活性基としてエチニル基(—C≡CH)、一置換エチニル基(—C≡CR)、ビニル基(—CH=CH₂)、一置換ビニル基(—CR=CH₂、—CH=CHR)、二置換ビニル基(—CR₁=CHR₂、—CH=CR₁R₂)、三置換ビニル基(—CR₁=CR₂R₃)等の不飽和結合を含む活性基等が用いられる。逆に有機化合物(1)の活性基がエチニル基(—C≡CH)、一置換エチニル基(—C≡CR)、ビニル基(—CH=CH₂)、一置換ビニル基

($-\text{CR}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CHR}$)、二置換ビニル基($-\text{CR}_1=\text{CHR}_2$, $-\text{CH}=\text{CR}_1\text{R}_2$)、三置換ビニル基($-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$)等の不飽和結合を含む活性基であれば、有機化合物(2)の活性基としてチオール基($-\text{SH}$)、酸無水物基($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$)等が用いられる。上記の有機化合物(1)と有機化合物(2)の組み合わせの例を有機化合物名を挙げてさらに具体的に説明する。有機化合物(1)に2,4-ヘキサジーン-1,6-ジオールや2,4-ヘキサジーン-1,6-ジアミン等のジアセチレン化合物を用いる場合に対しては、有機化合物(2)にp-トルエン酸クロリド、p-トルエンスルホン酸クロリド、およびp-トルエンイソシアネート等の一置換ベンゼンの酸塩化物、スルホン酸クロリド、イソシアネートを用いることが組み合わせとして挙げられる。この他、有機化合物(2)としてナフタリンやアントラセン等の多環芳香族の酸塩化物、スルホン酸クロリド、イソシアネートを組み合わせることもできる。また有機化合物(1)が1,4-ベンゼンジチオールや4,4'-ビフェニルジチオール、9,10-アントラセンジチオール等の芳香族のジチオール誘導体である場合に対し、有機化合物(2)として1,4-ジエチニルベンゼンや4,4'-ジエチニルビフェニル、9,10-ジエチニルアントラセン等の芳香族のジエチニル誘導体等を組み合わせることが可能である。もちろん有機化合物(1)と有機化合物(2)を逆の組み合わせにしても問題はない。

【0023】さらに、第3の有機薄膜作製法において、有機化合物(1)と有機化合物(2)の活性基としては、第2の有機薄膜作製法における気相反応によって生成する有機化合物(3)が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成する活性基を有するようになる活性基が用いられる。すなわち、第1の有機薄膜作製法で用いる活性基のうち、気相反応後も残存する、あるいは気相反応によって生成するような活性基が適宜選択され、有機化合物(1)と有機化合物(2)に用いることができる。

【0024】第4の有機薄膜作製法において、低圧下で蒸発させた有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射して反応を生じさせ、該気相反応によって生成した有機化合物の薄膜を基板上に堆積させる場合には、活性基がエネルギー線の照射によって化学反応を起こすことが望ましい。例えばエチニル基やビニル基等の不飽和結合を有し、エネルギー線によって付加反応や重合反応等の化学反応を起こしやすい活性基や、チオール基、酸無水物基等のように紫外線などのエネルギー線によってラジカルを生じてラジカル付加等の化学反応を起こしやすい活性基が好んで用いられる。

【0025】更に、第5の有機薄膜作製法において、有機化合物(1)と有機化合物(2)の活性基としては、第4の有機薄膜作製法における気相反応によって生成する有機化合物(4)が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電

荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成する活性基を有するようになる活性基が用いられる。すなわち、第1の有機薄膜作製法で用いる活性基のうち、気相反応後も残存する、あるいは気相反応によって生成するような活性基が適宜選択され、有機化合物(1)と有機化合物(2)に用いることができる。

【0026】また、上記の活性基を有する有機化合物、または有機化合物(1)と有機化合物(2)において、活性基以外の部分としては特に制限はない。具体的には飽和脂肪族化合物、ジアセチレンのような不飽和結合を含む脂肪族化合物、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ペリレン等の芳香族化合物とその誘導体、チオフエン、フラン、ピロール等のヘテロ芳香族化合物とその誘導体等が挙げられる。

【0027】次に本発明に用いる装置について説明する。本発明で用いる有機薄膜製造装置としては、有機化合物、または有機化合物(1)および有機化合物(2)の蒸着が可能であればいずれの装置でも用いることができる。しかし、これらの有機化合物を容易に蒸発させるため、10分の1気圧以下に減圧できることが望ましい。また少なくとも1つ以上の蒸発源またはガス導入装置を有していることが望ましい。蒸発源としては特に制限はないが、一般的にはタングステンやモリブデン等の金属製のボートや抵抗加熱とルツボによる蒸発源、金属、カーボンまたは石英製のクヌーセンセルが好んで用いられる。ガス導入装置としては一般的にはノズル型の導入口やラッパ型の導入口、複数の穴の開いたパイプによる導入口が望ましい。その具体例を図1を参照して説明する。

【0028】有機薄膜製造装置1において、真空ポンプ(図示しない)により真空とされた真空チャンバー2内には基板6が取り付けられた基板ホルダ7が設けられている。この基板ホルダ7は、ヒータおよび水、液体窒素、液体ヘリウム等により冷却される冷却器により温度制御可能とされており、基板6を最適な温度に設定できるようになされている。真空チャンバー2内において、基板ホルダ7に取り付けられた基板6に対面する位置に3つのセル13a、13b、13cが設けられている。これら3つのセルの内、2つのセル3aおよび3b内には有機化合物3aおよび3bが入れられ、また、残りのセル13cには真空チャンバー2の外部に設けられたガスボンベ等から気体が供給されるようにされている。そして、これら3つのセル13a、13b、13cの上方には、それぞれシャッタ5が設けられていて、基板6に到達する有機化合物の種類および量を制御するようになっている。また、真空チャンバー2の側部には、エネルギー線源が設けられ、基板6上にエネルギー線を照射するためのエネルギー線導入用窓9が設けられ、光学鏡により任意の場所、とくに基板に向かってエネルギー線が照射されるようになっている。また、11は真空チャンバー内の真空圧を測定するための真空計であり、12

は、膜厚測定用水晶振動子である。

【0029】さらに図1に示されているように、有機薄膜装置には、有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射して反応を生じさせるための機構が装備されていることが望ましい。この時、照射するエネルギー線としては可視光線、紫外線、真空紫外線、X線、電子線、イオンビーム、プラズマ等が挙げられる。しかし、一般的には有機化合物の反応に適した紫外線を用いることが望ましい。このエネルギー線源としてはエネルギー線に応じた装置を用いることができるが、可視光線、紫外線の場合はYAGレーザー、炭酸ガスレーザー、各種エキシマレーザー、銅蒸気レーザー等のレーザー光源や高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀-キセノンランプを用いることが望ましい。また真空紫外線、X線の場合はシンクロトロン放射光(SR光)を光源として用いることが望ましい。

【0030】本発明に用いる基板としては特に制限はなく、有機薄膜が形成し得る基板であればいずれの基板でも用いることができる。一般的には石英、ガラス、シリコン、酸化シリコン、グラファイト、雲母、アルミナ、金、銀、アルミニウム、鉄、ニッケル、コバルト、銅、クロム、亜鉛、亜鉛酸化物、チタン、チタン酸化物、錫、錫酸化物、インジウム、インジウム酸化物、インジウム-錫酸化物、臭化カリウム、塩化カリウム、ヨウ化カリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、セレン化亜鉛等の無機材料や脂肪酸単結晶、ジアセチレン結晶、多環芳香族結晶、TTF結晶、TCNQ結晶、ポリイミドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリウレタン、テフロン、ナイロン、レイヨン等の有機材料が用いられるが、もちろんこれらを組み合わせ用いても良い。また、これらの基板表面をシランカップリング剤などにより化学的に修飾して用いても良い。一般的には有機化合物または有機化合物(1)と有機化合物(2)からの反応生成物が配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成することが望ましい。

【0031】本発明による有機薄膜作製法では基板上に堆積させる有機化合物が基板と少なくとも配位結合、共有結合、電荷移動錯体、水素結合の内一種以上形成するようにする。あるいは低圧下で有機化合物(1)と有機化合物(2)を蒸発させ、両者を気相で反応させて分子量を増加させた有機化合物を生成するようにする。一般に低分子量の有機化合物は蒸気圧が高く、高分子量の有機化合物は蒸気圧が低いため、気相反応による反応生成物は分子量が大きく、蒸気圧が低くなって基板上に堆積しやすくなるため、その薄膜を効率よく作製することができる。また、有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射して反応を生じさせる場合もあり、この場合、有機化合物(1)と有機化合物(2)の化学反応性が低くても両者を反応させることが可能となる。すなわ

ちエネルギー線の照射によって通常では起こらない反応を起こさせて新しい化合物を生成させ、反応を効率よく起こさせて製膜効率を向上させることができる。有機化合物(1)と有機化合物(2)の反応を起こさせる場所としては有機分子の自由度が高い「気相」を用いる。気相としては蒸発源またはガス導入口から基板に至るまでの場所であればいずれの場所でも用いることができるが、一般的には基板に極めて近い気相中で反応させることが望ましい。この場合、有機化合物(1)と有機化合物(2)の分子が反応しやすいように、蒸発源またはガス導入口から出た分子流が基板上でよく混じり合うように設定する。このように分子の自由度が高い状態で反応を起こさせるため、有機化合物(1)の活性基と有機化合物(2)の活性基が相互作用して反応が起こりやすくなり、製膜効率が向上すると考えられる。

【0032】有機化合物(1)と有機化合物(2)の混合蒸気にエネルギー線を照射する場合、このエネルギー線の照射の仕方に特に制限はない。エネルギー線が光線である場合、一般的には真空チャンバにエネルギー線を導入するための窓を開けて光学系を用いて照射する。またエネルギー線が電子線、イオン粒子線等の荷電粒子である場合は真空チャンバ内にその発生源を置き、電場または磁場を用いて集束させて照射する。これらのエネルギー線を照射するタイミングやエネルギー線を連続にするかパルスにするかは反応に応じて選択される。また2種類以上の異なるエネルギー線を組み合わせて用いても良い。

【0033】有機化合物、または有機化合物(1)および有機化合物(2)を蒸発させる方法としては特に制限はない。例えばこれらの有機化合物が固体である場合、図1に示すようにポート、ルツボやクヌーセンセル等の蒸発源に有機化合物を入れ、これを加熱して蒸発させる方法が一般的である。また、有機化合物を断熱膨張させてクラスタ状にしたものをイオン化した後、電場で加速して蒸発させることも可能である。また、これらの有機化合物が液体である場合は窒素やアルゴン等のキャリアガスをを用いて気体状態に変え、ガス導入口から基板に吹き付けることができる。またこれらの有機化合物が常温で気体である場合はガス導入口を用いることができる。もちろんこれらの方法を組み合わせ用いることもできる。以下、具体的な実施例で本発明を詳細に説明するが、勿論、本実施例によって本発明が制限されるものではない。

【0034】実施例1. 第1の有機薄膜作製法により、真空チャンバ内の真空度を 9.5×10^{-8} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)を加熱して蒸発させ、その分子が基板に向かって飛ぶようにした。この結果、真空チャンバ内の真空度は約2桁低下した。基板としては全面に金を1000オングストロームの厚さで蒸着したガラス基板(20mm×40mm)を用いた。また、

蒸着時の膜厚は水晶振動子式の膜厚計で測定した。膜厚が912オングストロームになるまで蒸着した後、約1時間放置した。その後、真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。触針式の膜厚計で基板上の薄膜を測定した結果、1205オングストローム厚で、表面の凹凸が75オングストローム以下の薄膜が形成していることがわかった。また、有機薄膜のFT-IRスペクトルとX線回折パターンから有機薄膜の分子配向性が優れており、分子が基板上で積層していることがわかった。

【0035】比較例1. 実施例1と同様に、真空チャンバ内の真空度を 9.5×10^{-5} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)を加熱して蒸発させ、その分子が基板に向かって飛ぶようにした。この結果、真空チャンバ内の真空度は約2桁低下した。基板としては合成石英基板(20mm×40mm)を用いた。また、蒸着時の膜厚は水晶振動子式の膜厚計で測定した。膜厚が968オングストロームになるまで蒸着した後、約1時間放置した。その後、真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。触針式の膜厚計で測定した結果、薄膜がほとんど形成していないことがわかった。有機薄膜のUV-VISスペクトルと顕微鏡観察からも薄膜がほとんど形成していないことがわかった。これは実施例1ではチオール基が金蒸着膜に配位結合するのに対し、本比較例ではチオール基と合成石英板との間には配位結合のような強い相互作用が働かないためと考えられる。すなわち、実施例1ではBPDTの最初の分子層が基板に強く付着するため、その上にBPDT分子が強い分子間力によって積層する。これに対し、比較例ではBPDT分子はゆるやかに基板に付着するだけであるため、真空中で再蒸発してしまい、薄膜が形成しないと考えられる。

【0036】実施例2. ロータリーポンプと拡散ポンプを用いて 2×10^{-5} Torrに減圧した真空チャンバ内でルツボに入れた2,4-ヘキサジーン-1,6-ジアミン(HDDA)を抵抗加熱法によってゆっくり加熱し、その分子がニッケル基板に向かって飛ぶように蒸発させた。この結果、真空中の真空度は急激に変化して 10^{-3} Torrまで上昇し、基板上に白色の蒸着膜が形成し始めた。この蒸着を約10分間行った後、真空チャンバ内に窒素ガスを導入して大気圧にし、チャンバを開けて基板を取り出した。触針式の膜厚計で測定したところ、基板上には515オングストローム厚で表面の凹凸が50オングストローム以下の有機薄膜が形成していた。高感度反射吸収法でIRスペクトルを測定した結果、分子が良く配向していることがわかった。また、XPSスペクトルからHDDAがニッケルに配位結合していることがわかった。

【0037】実施例3. 第2の有機薄膜作製法により、

ジアセチレン誘導体薄膜を作製した。具体的にはロータリーポンプと拡散ポンプを用いて 2×10^{-5} Torrに減圧した真空チャンバ内で、ルツボに入れた2,4-ヘキサジーン-1,6-ジオール(2.5g)(HDDO)を抵抗加熱法によってゆっくり加熱し、その分子が基板に向かって飛ぶように蒸発させた。この時、同時に別のルツボにいれたp-トルエン塩化ベンゾイル(1g)(PMBC)を加熱して蒸発させ、両者の分子が基板近傍で混ざりあうようにした。この結果、真空中の真空度は急激に変化して 10^{-3} Torrまで上昇し、同時に基板上に白色の蒸着膜が形成し始めた。この蒸着を約30分間行った後、真空チャンバ内に窒素ガスを導入して大気圧にし、チャンバを開けて基板を取り出した。触針式の膜厚計で測定したところ、基板上には5115オングストローム厚で表面の凹凸が50オングストローム以下の有機薄膜が形成していた。FT-IRで分析した結果、この薄膜はHDDOの-OH基とPMBCの-COCl基が反応してエステル結合(-O-CO-結合)が形成し、本結合を介してHDDO分子の両末端にp-トルエンが結合していることがわかった。

【0038】実施例4. 第2の有機薄膜作製法により、ジアセチレン誘導体薄膜を作製した。具体的にはロータリーポンプと拡散ポンプを用いて 2×10^{-5} Torrに減圧した真空チャンバ内で、クヌーセンセルに入れた2,4-ヘキサジーン-1,6-ジオール(2g)をゆっくり加熱し、蒸発した分子が基板に向いて飛ぶようにした。同時に別のクヌーセンセルからベンゼンスルホン酸クロリドを蒸発させた。この結果、基板近傍の真空度が 2×10^{-3} Torr程度になるようにし、基板上に有機薄膜を堆積させた。この蒸着を約30分間行った後、真空チャンバ内の基板をロードロック機構を用いて取り出したところ、基板上には4512オングストローム厚で表面の凹凸が65オングストローム以下の白色の有機薄膜が形成していた。FT-IRスペクトルを測定したところ、-OH基と-SO₂Cl基が反応してエステル結合(-O-SO₂O-)が形成し、本結合を介してHDDO分子の両端にベンゼンが結合していることがわかった。

【0039】実施例5. 第2の有機薄膜作製法により 1.8×10^{-5} Torrに減圧した真空チャンバ内でクヌーセンセルに入れた2,4-ヘキサジーン-1,6-ジオール(2g)をゆっくり加熱し、石英基板に向かって蒸発した分子が飛ぶようにした。同時に基板近くに取り付けたノズル型のガス導入口から気化させたp-トルエンイソシアネートのガスを導入し、基板近傍の真空度が 2×10^{-3} Torr程度になるようにした。真空度が安定したところで基板直前に設置したシャッターを開け、基板上に有機薄膜を堆積させた。この蒸着を約30分間行った後、真空チャンバ内の基板をロードロック機構を用いて取り出したところ、基板上には4305オングストローム厚で表面の凹凸が105オングストローム以下の白色

の有機薄膜が形成していた。FT-IRスペクトルを測定したところ、HDDOの水酸(-OH)基とp-フッ化ベンゼンイソシアネートのイソシアネート(-NCO)基が反応してウレタン結合(-O-CO-NH-)が形成し、本結合を介してHDDO分子の両端にp-トルエンが結合していることがわかった。

【0040】実施例6. 第3の有機薄膜作製法により、 2×10^{-5} Torrに減圧した真空チャンバ内でクヌーゼンセルに入れた2,4-ヘキサジン-1,6-ジオール

(2g)をゆっくり加熱し、化学修飾によってイソシアネート基で表面が覆われた基板に向かって蒸発した分子が飛ぶようにした。同時に基板近くに取り付けたノズル型のガス導入口から気化させたp-フッ化ベンゼンイソシアネートのガスを導入し、基板近傍の真空度が 2×10^{-3} Torr程度になるようにした。真空度が安定したところで基板直前に設置したシャッターを開け、基板上に有機薄膜を堆積させた。この蒸着を約30分間行った後、真空チャンバ内の基板をロードロック機構を用いて取り出したところ、基板上には4512オングストローム厚で表面の凹凸が65オングストローム以下の白色の有機薄膜が形成していた。FT-IRスペクトルを測定したところ、HDDOの水酸(-OH)基の一部とp-フッ化ベンゼンイソシアネートのイソシアネート(-NCO)基が反応してウレタン結合(-O-CO-NH-)が形成していることがわかった。また、HDDOの-OH基と基板上的-NCO基が反応してウレタン結合(-O-CO-NH-)が形成し、分子が良好に配向していることがわかった。

【0041】実施例7. 第3の有機薄膜作製法により、真空チャンバ内の真空度を 8.7×10^{-8} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)と4,4'-ジエチニルビフェニル(DEBP)を加熱して蒸発させ、これらの分子が基板に向かって飛ぶようにした。この結果、真空チャンバ内の真空度は約2桁低下した。基板としては全面に金を1000オングストロームの厚さで蒸着したガラス基板(20mm×40mm)を用いた。また、蒸着時の膜厚は水晶振動子式の膜厚計で測定した。膜厚が1012オングストロームになるまで蒸着した後、約1時間放置した。その後、真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。触針式の膜厚計で基板上の有機薄膜を測定した結果、膜厚は1652オングストローム厚で、表面の凹凸は75オングストローム以下であった。有機薄膜のUV-VISスペクトルからBPDTとDEBPが電荷移動錯体を形成していることが確認された。また、FT-IRスペクトルとX線回折パターンの測定から有機薄膜の分子配向性が優れており、分子が基板上で積層していることがわかった。さらにXPSスペクトルからBPDTのチオール基が金蒸着膜と配位結合していることがわかった。

【0042】実施例8. 第3の有機薄膜作製法により、ロータリーポンプと拡散ポンプを用いて 2×10^{-5} Torrに減圧した真空チャンバ内でルツポに入れた2,4-ヘキサジン-1,6-ジオール(HDDO)を抵抗加熱によってゆっくり加熱し、その分子が石英基板に向かって飛ぶように蒸発させた。この時、同時に別のルツポに入れたp-トルエン塩化ベンゾイル(1g)(PTBC)を加熱して蒸発させ、両者の分子が基板近傍で混ざりあうようにした。この結果、真空中の真空度は急激に変化して 10^{-3} Torrまで上昇し、基板上に白色の蒸着膜が形成し始めた。この蒸着を約30分間行った後、真空チャンバ内に窒素ガスを導入して大気圧にし、チャンバを開けて基板を取り出した。触針式の膜厚計で測定したところ、基板上には5115オングストローム厚で表面の凹凸が50オングストローム以下の有機薄膜が形成していた。ゲルマニウム結晶板に有機薄膜を押しつけて多重反射法でIRスペクトルを測定した結果、この薄膜はHDDOの-OH基の一部とPTBCの-COCl基が反応し、エステル結合(-O-CO-結合)が形成していることがわかった。また、石英基板の水酸基とHDDOの水酸基が水素結合を形成し、分子が良く配向していることがわかった。

【0043】実施例9. 第4の有機薄膜作製法により、真空チャンバ内の真空度を 9.8×10^{-8} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)と4,4'-ジエチニルビフェニル(DEBP)を加熱して蒸発させ、これらの分子が基板に向かって飛ぶようにした。この結果、真空チャンバ内の真空度は約2桁弱低下した。また同時に基板上に水銀-キセノンランプを用いて紫外線を照射した。基板としては石英基板(3mm×5mm)を用いた。また、蒸着時の膜厚は水晶振動子式の膜厚計で測定した。膜厚が1000オングストロームになるまで蒸着した後、約1時間放置した。その後、真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。形成した有機薄膜のIRスペクトルとUV-VISスペクトルからBPDTとDEBPが反応し、-S-C≡C-H結合が形成して2量体化していることが確認された。また、有機薄膜の分子配向性はたいへん良好であった。

【0044】実施例10. 第4の有機薄膜作製法により、真空チャンバ内の真空度を 7.5×10^{-8} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)と4,4'-ジエチニルビフェニル(DEBP)を加熱して蒸発させ、これらの分子が基板に向かって飛ぶようにした。この結果、真空チャンバ内の真空度は約2桁弱低下した。また同時に基板近傍にKrFエキシマレーザーを用いて紫外線を照射した。基板としてはガラス基板(20mm×40mm)を用いた。また、膜厚は水晶振動子式の膜厚計

で測定した。膜厚が1000オングストロームになるまで蒸着した後、約1時間放置した。その後、真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。形成した有機薄膜のIRスペクトルとUV-VISスペクトルからBPDTとDEBPが反応し、 $-S-CH=CH-$ 結合が形成してポリマー化していることが確認された。

【0045】実施例11. 第5の有機薄膜作製法により、真空チャンバ内の真空度を 1×10^{-1} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、チャンバに取り付けた2つのクヌーセンセルから4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)と4,4'-ジエチルビフェニル(DEBP)を加熱して蒸発させ、これらの分子が基板に向かって飛ぶようにした。また、これと同時に基板近傍に水銀-キセノンランプの紫外光を照射した。この結果、真空チャンバ内の真空度は約2桁弱低下し、薄膜が基板上に堆積し始めた。基板には金を1000オングストロームの厚さで蒸着したガラス基板(20mm×40mm)を用いた。また、蒸着時の膜厚は水晶振動子式の膜厚計で測定値した。膜厚が2050オングストロームになるまでBPDTとDEBPを蒸着した後、約1時間放置し、真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。形成した有機薄膜のIRスペクトルとUV-VISスペクトルからBPDTとDEBPが反応し、 $-S-CH=CH-$ 結合が形成して2量化していることが確認された。また、有機薄膜の分子配向性が優れていることがわかった。さらに基板上の有機薄膜をXPSで調べたところ、金蒸着膜に対してチオール基が配位結合していることがわかった。

【0046】実施例12. 第5の有機薄膜作製法により、真空チャンバ内の真空度を 9.2×10^{-8} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)と4,4'-ジエチルビフェニル(DEBP)を加熱して蒸発させ、これらの分子が基板に向かって飛ぶようにした。この結果、真空チャンバ内の真空度は約2桁弱低下した。また同時に基板上に水銀-キセノンランプを用いて紫外線を照射した。基板としてはテトラシアノキノジメタン(TCNQ)の単結晶基板(3mm×5mm)を用いた。また、蒸着時の膜厚は水晶振動子式の膜厚計で測定値した。膜厚が1000オングストロームになるまで蒸着した後、約1時間放置した。その後、真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。形成した有機薄膜のIRスペクトルとUV-VISスペクトルからBPDTとDEBPが反応し、 $-S-CH=CH-$ 結合が形成して2量体化していることが確認された。また、チオール基を有するBPDTの部分が基板が電荷移動錯体を形成していることがわかった。有機薄膜の分子配向性はたいへん良好であった。

【0047】実施例13. 第5の有機薄膜作製法によ

り、ビフェニル誘導体の薄膜を作製した。具体的には真空チャンバ内の真空度を 1×10^{-1} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、チャンバに取り付けたクヌーセンセルから4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)を加熱して蒸発させ、その分子が基板に向かって飛ぶようにした。同時に4,4'-ジエチルビフェニル(DEBP)を別のクヌーセンセルから加熱によってゆっくり蒸発させ、両者の有機分子が基板近傍の気相中で混合するようにした。この結果、真空チャンバ内の真空度は約1桁弱低下した。また、基板上方にはKrFエキシマレーザーを用いて紫外線を照射した。基板としては全面に金を1000オングストロームの厚さで蒸着したガラス基板(20mm×40mm)を用いた。また、蒸着時の膜厚は水晶振動子式の膜厚計で測定値した。膜厚が2000オングストロームになるまでBPDTとDEBPを蒸着した後、約1時間放置した。約1時間経過したところで真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。形成した有機薄膜のFT-IRスペクトルとUV-VISスペクトルからBPDTとDEBPが反応し、 $-S-CH=CH-$ 結合が形成してポリマー化していることが確認された。また、得られた有機薄膜の配向性が優れていることがわかった。さらに基板上の有機薄膜をXPSで調べたところ、金蒸着膜に対してチオール基が配位結合していることがわかった。

【0048】実施例14. 真空チャンバ内の真空度を 7.5×10^{-8} Torrまでロータリーポンプと拡散ポンプで減圧した後、4,4'-ビフェニルジチオール(BPDT)と4,4'-ジエチルビフェニル(DEBP)を加熱して蒸発させ、これらの分子が基板に向かって飛ぶようにした。この結果、真空チャンバ内の真空度は約2桁弱低下した。また同時に基板近傍にKrFエキシマレーザーを用いて紫外線を照射した。基板としてはポリアセチレンフィルムで全面を被覆したガラス基板(20mm×40mm)を用いた。また、膜厚は水晶振動子式の膜厚計で測定値した。膜厚が1000オングストロームになるまで蒸着した後、約1時間放置した。その後、真空チャンバ内を窒素ガスの導入によって大気圧に戻し、基板を取り出した。形成した有機薄膜のIRスペクトルとUV-VISスペクトルからBPDTとDEBPが反応し、 $-S-CH=CH-$ 結合が形成してポリマー化していることが確認された。また、BPDTと基板のポリアセチレンフィルムが共有結合していることがわかった。有機薄膜の分子配向性は極めて良好であった。

【0049】

【発明の効果】本発明によって、有機薄膜の製造において多くの材料が使用可能となり、また製膜(反応)の効率が向上し、有機分子の配向性や膜厚等の制御性に優れた有機薄膜の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明で使用される有機薄膜製造装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 有機薄膜製造装置
- 2 真空チャンバ
- 3 a, 3 b 有機化合物
- 5 シャッタ
- 6 基板

- 7 基板ホルダ
- 8 エネルギー線源
- 9 エネルギー線導入用の窓
- 10 光学鏡
- 11 真空計
- 12 膜厚測定用水晶振動子
- 13 a, 13 b 蒸発源

【図 1】

